

분위기 소결공정에 의해 제조된 ZnO 세라믹 바리스터의 열화기구 연구

A Study on the Degradation Mechanism of ZnO Ceramic Varistor Manufactured by Ambient Sintering-Process

소순진*, 김영진**, 박춘배***
(Soon-Jin So*, Young-Jin Kim**, Choon-Bae Park***)

Abstract

The relationship between the DC degradation characteristics of the ZnO varistor and the ambient sintering-process is investigated in this study. ZnO varistors made of Matsuoka's composition were fabricated by standard ceramic techniques. The ambient sintering-process is performed at the extraordinary electrical-furnace which is equipped with the vacuum system. Gases used in sintering process were oxygen, nitrogen, argon and air. Using XRD and SEM, the phase and microstructure of samples were analyzed respectively. The conditions of DC degradation tests were conducted at 115 ± 2 °C for 13 h. Current-voltage analysis is used to determine nonlinear coefficients(α). Frequency analysis are performed to understand electrical properties as DC degradation test. From above analysis, it is found that the ZnO varistor sintered in oxygen atmosphere showed superior properties at the DC degradation test, and degradation phenomenon of ZnO varistor is caused by the change of electrical properties in grain boundary. These results are in accordance with Gupta's degradation model.

Key Words(중요용어) : Ambient sintering-process(분위기 소결공정), Degradation test(열화시험), EPMA(Electron Probe Micro Analysis:전자현미분석)

1. 서 론

최근 급속한 정보산업의 발달과 함께 정보통신 기기, 제어 기기, 무인 자동화 기기 등 전자·정보 기기의 사용이 날로 확대되고 있어 고품질의 전력 공급기술과 이상과전압으로부터 기기의 보호기술이 더욱 중요하게 대두되고 있으며, 이를 위한 보호소자로서 써어지 (surge) 응답특성이 우수한 ZnO 바리스터가 널리 사용되고 있다.¹⁾

ZnO 바리스터는 운전 중 연속적인 전기적 스트

레스나 써어지와 같은 전기적 충격에 의해 누설 전류가 증가하는 소위 열화현상을 보인다.²⁾ 누설전류의 증가는 바리스터 소자의 온도 상승을 유발하게 되는데, 소자의 온도 상승은 입계에 형성된 이중 쇼트키 장벽 (double Schottky barrier)를 넘어가는 전자와 인가되는 전압의 함수로 주어진다.³⁾ 따라서 누설전류의 증가는 소자의 온도를 상승시키고 상승된 온도에 의해 다시 누설전류가 증가하는 악순환이 계속 된다. 이로 인해 소자의 온도는 더욱 높아지고 바리스터 소자는 열 폭주 (thermal runaway)나 전체적인 파괴에 이른다.⁶⁾ 파괴기의 고장은 대규모 정전사태뿐만 아니라 2차 고장으로 인한 인명 피해까지 발생하기 때문에 ZnO 바리스터의 열화에 대한 연구는 매우 중요하게 다루어지고 있으며, 국내에서도 이러한 파괴기의 고장원인을 규명하기 위해 실제 전력계통에서 파손된 파괴기 소자를 수거하여

* : 원광대학교 대학원 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2, Fax : 0653-850-6348
E-mail : pinetree@gaebyok.wonkwang.ac.kr)

** : 삼례공업고등학교 전자통신과

*** : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수

2000년 1월 12일 접수, 2000년 3월 30일 심사완료

열화분석이 이루어진바 있다.⁴⁾ 지금까지 ZnO 바리스터의 열화현상에 대한 원인을 규명하기 위한 많은 연구 결과가 국내·외에서 발표되었지만^{2,4~13)}, 아직까지 열화기구에 대하여 명확하게 설명되지 못한 실정에 있다.

ZnO 바리스터의 열화현상을 설명하고 있는 이론으로는 입계 부근의 공핍층에 존재하는 이온이동(ion migration) 때문이라는 원자결함모델(atomic defect model)이 가장 설득력 있게 받아들여지고 있으며, 공핍층의 쇼트키 장벽을 형성하는 주된 이온은 침입형 Zn 이온(interstitial zinc ion)과 공격자 O 이온(vacancy oxide ion)이라고 보고되었다.¹⁰⁾ 특히, Bai et al.¹¹⁾은 쇼트키 장벽을 형성하는 이온 중에서 이온이동에 기여하는 이온은 주로 침입형 Zn 이온이라고 주장하였다. 이들 연구는 첨가량의 변화, 전기적인 스트레스의 방법, 후열처리 등에 따른 전기적 특성 분석으로 열화현상을 완전히 설명하기에는 미흡한 점이 적지 않다. 따라서, 본 연구에서는 열화특성의 향상과 함께 열화기구의 해석을 위해 새로이 분위기 소결공정을 도입하였으며, 각각의 분위기에서 제조된 시편을 DC 가속열화시험을 실시하여 그 특성을 분석, 열화기구를 규명하려고 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제작

본 연구에 사용된 ZnO 바리스터 시편의 출발원료(starting materials) 조성은 Matsuoka의 조성비를 따라 표 1과 같이 조성하였다. 시편의 제조는 일반적인 세라믹 제조공정을 따랐다. 소결공정에서 사용된 전기로는 분위기 가스를 제어할 수 있는 시스템 뿐 아니라 진공 시스템도 장착되었다. 소결에 들어가기에 앞서 전기로 내의 압력을 약 10^{-2} Torr로 하고 가스를 주입하였다. 분위기 가스는 산소, 공기, 질소, 아르곤을 사용하였으며, 가스의 주입은 소결공정이 끝날 때까지 이루어졌다. 산소, 공기, 질소, 아르곤 분위기에서 소결온도를 1300 °C, 유지시간을 2 시간으로 모든 시편에 대해 동일하게 하였다. 제조된 벌크형 소결체는 두께 1 mm, 지름 12 mm로 연마하였다. 전극 부착은 열증착기(thermal evaporator)를 이용하였으며, 전극 재료는 Cu를 사

용하였다. 전극증착 조건은 진공조의 압력, 시료의 표면온도, 전극의 지름을 각각 4.5×10^{-5} Torr, 200 °C, 8 mm로 하였다.

2.2. 특성측정과 열화실험

분위기 소결에 따른 각 시편의 치밀함을 분석하기 위해 ASTM C 373-2에 명시된 방법을 이용하여 부피밀도를 측정하였다. 시편의 상 전이와 미세구조는 각각 X선 회절분석과 전자주사현미경에 의해 분석되었다. 또한, 분위기 소결공정에 따른 미세구조에서 원소들의 분포와 정량분석은 전자현미분석(EPMA : electron probe micro analysis)을 사용하였다. 전자현미분석시 분석조건은 peak duration time이 10 초, peak 전·후의 background time은 각각 5 초로 하였다. 전자현미분석용 시편은 연마 후에 식각을 하게 되면, 결정립과 입계를 비롯한 미세구조의 구분이 명확치 않게 되므로, 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 식각을 하지 않고 제조된 시편에 대해 후방산란전자(back scattering electron)를 이용하여 미세구조를 분석한 후 원소분석이 이루어졌다.

전압-전류 특성은 Keithley-Electrometer 6517을 이용하여 측정하였다. 전압-전류 특성에서 비선형계수 α 는 다음 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1)$$

여기에서 J_2 와 J_1 은 각각 1과 0.1 mA/cm²에서 전류밀도이고, E_2 와 E_1 은 전류밀도가 J_2 와 J_1 일 때 각각 시료양단에 걸리는 전계세기이다.

DC 가속열화시험(accelerated degradation test)은 0.85 V_{1mA/cm²}의 전압과 115±2 °C의 온도에서 13 시간동안 시험했다. 비열화계수(degradation rate coefficient) K_T 는 다음 식으로 주어진다.⁸⁾

$$I_L = I_{L0} + K_T t^x \quad (2)$$

여기에서 I_L 은 t 시간에서의 누설전류이고, I_{L0} 는 t=0의 시간에서 초기 누설전류이다. x는 시편의 조성이나 열화조건에 따른 값으로 본 연구에서는 실험 데이터를 바탕으로 x를 1로 하였다.

열화시험에 따른 전기적인 특성변화 분석을 위한 정전용량-주파수 특성과 저항-주파수 특성은 HP 4284A(20 Hz~1 MHz)와 HP 4285A(75 kHz~30 MHz)를 이용하였다. 특히, 저항-주파수 특성 분석으로부터 결정립 저항 R_G 을 보다 정확하게 계산할 수 있었다.

표 1. 시편의 조성비 [mol%]

Table 1. The composition of the specimens [mol%]

Starting materials	ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	CoO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃
Rate	96.7	0.5	1	0.5	0.5	0.5

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 밀도 측정과 상 분석

분위기 소결공정에 따른 ZnO 바리스터 각 시편의 밀도가 그림 1에 나타나 있다. 모든 시편에서 약 5.53 g/cm³ 정도의 값으로 큰 차이를 보이지 않았다.

그림 2는 제조된 각 시편의 결정성과 배향성을 알아보기 위해 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 이 XRD 패턴에서 모든 시편이 일반적인 ZnO 바리스터의 피크를 나타내었으며, (101) 우선 배향을 나타내고 있다. 산소 분위기에서 소결된 시편의 강도가 약간 높지만, 대부분의 시편에 대한 XRD

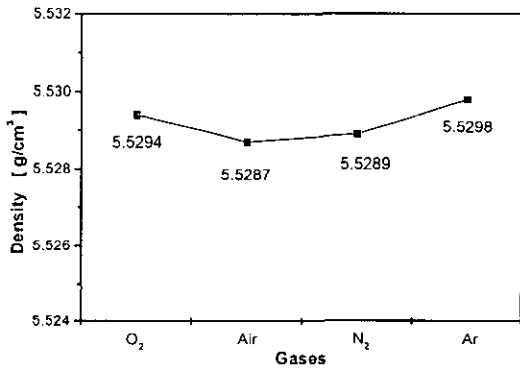


그림 1. 분위기 소결공정에 따른 ZnO 바리스터의 밀도

Fig. 1. The bulk density of ZnO varistors with the ambient sintering-process

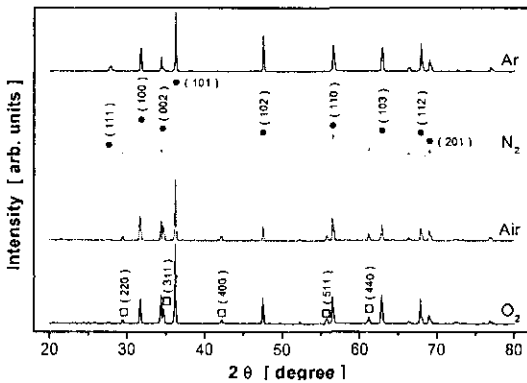


그림 2. 분위기 소결공정에 따른 ZnO 바리스터의 XRD 패턴

Fig. 2. The XRD pattern of ZnO varistors with the ambient sintering-process(●:ZnO, □:spinel)

패턴과 큰 차이나 경향성을 보이지 않고 있다. 결국, 분위기 소결공정에 의해 제조된 시편은 일반적인 ZnO 세라믹 바리스터의 특성을 나타내고, 각각의 분위기에서 소결된 시편에 대한 밀도와 상 변화에는 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

3.2. 미세구조 분석

ZnO 바리스터의 미세구조는 ZnO가 주성분인 결정립 (grain), 결정립의 성장을 억제시키는 스핀넬 (spinel) 상, 그리고 계면에 존재하는 Bi-rich 상으로 구성되며, 그림 3은 산소, 공기, 질소, 아르곤 분위기에서 소결된 ZnO 바리스터의 미세구조를 나타낸 것이다. 각각의 분위기에서 소결된 시편의 평균 결정립 크기는 선형교차기법 (linear intercept technique)을¹⁴⁾ 이용하여 구하였으며, 모든 시편에서 약 15 μm로 비슷한 크기를 가졌다. 이러한 결과는 분위기 소결공정이 결정립 크기에 크게 관여하지 않음을 의미한다.

3.3. 미세구조내의 원소분석

그림 4는 EPMA를 이용하여 결정립에 존재하는 원소들을 정량분석한 결과를 나타낸 것이다. 산소,

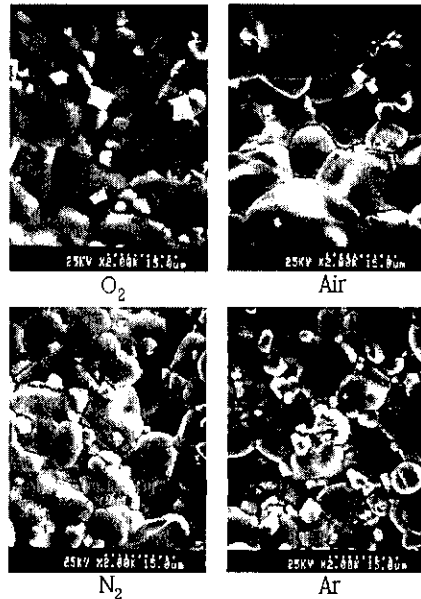


그림 3. 분위기 소결공정에 따른 ZnO 바리스터의 미세구조

Fig. 3. The microstructure of ZnO varistors with the ambient sintering-process

공기, 질소, 아르곤 분위기에서 소결된 시편의 미세 구조에서 4개의 결정립을 임의로 선택하여 각각의 원소들에 대해 정량분석하고, 그 결과를 산술평균하여 그래프 형태로 나타내었다. 모든 시료에 대해 O 원소가 가장 많이 분포하고 있으며, O 원소는 산소 분위기에서 소결된 시료에 대해 가장 많이 분포하고 있다. 그러나 Zn 원소의 경우에는 O 원소와 반비례 관계를 갖는 것을 알 수 있다.

또한, EPMA를 이용하여 결정립과 입계에 존재하는 원소들의 분포 위치를 확인하기 위해 라인 스캐닝 (line-scanning) 방법으로 결정립-입계-결정립을 경유하여 분석하였다. 각각의 분위기에서 소결된 시편에서 대부분 같은 분포를 나타내었다. 그림 5는 산소 분위기에서 소결된 시편의 O, Zn, Bi 원소들의 분포를 나타낸 것이다. 그래프에서 가로 방향의 직

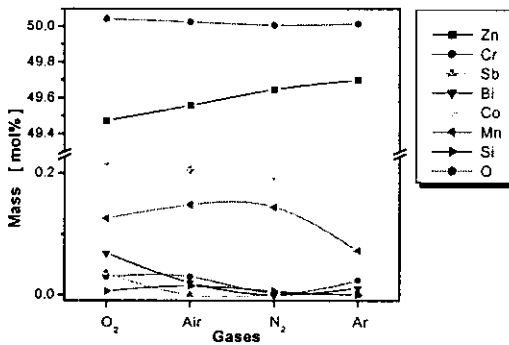


그림 4. 분위기 소결공정에 따른 결정립에서 원소들의 정량분석 결과

Fig. 4. Quantitative analysis results of elements in grains with ambient sintering-process

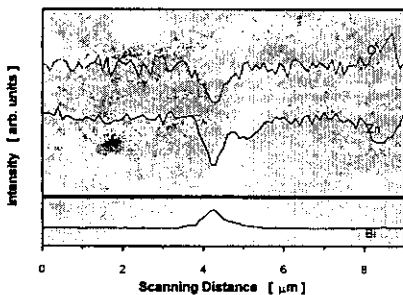


그림 5. 산소 분위기에서 소결된 시편의 라인 스캐닝 방법을 통한 원소분포

Fig. 5. Element distribution through line-scanning method at a sample sintered in the atmosphere of O₂

선은 원소들의 분포를 분석하기 위해 전자빔이 조사된 부분을 나타내며, 그래프 내의 미세구조 사진은 후방산란전자를 이용한 것이다. 사진에서 밝게 보이는 부분은 Bi-rich 상으로 입계에 해당하며, 양쪽의 어두운 부분은 결정립에 해당한다. 결정립 영역에서 Zn 과 O 원소가 상대적으로 많은 분포를 하고 있으며, Bi 원소는 매우 적게 분포하고 있다. 그러나, 입계 영역에서는 그와 반대의 분포결과를 나타내고 있다.

3.4. 비선형계수와 비열화계수

그림 6은 DC 열화시험을 실시하기 전의 각각의 분위기에서 소결된 시편의 전압-전류 특성을 나타낸 것이다. 모든 시편에 대해 바리스터 동작전압(1 mA/cm²에서의 전압), 비선형계수 등 비슷한 특성곡선을 보였다. 표 2는 전압-전류 특성에서 식 1을 이용해서 계산한 비선형계수 값을 나타낸 것이다.

그림 7은 DC 열화시험에서 열화시험시간에 따른 누설전류를 측정한 것이다. 열화시험시간의 증가에 따른 누설전류의 증가는 산소 분위기에서 소결된 시편이 가장 적고, 다음으로 공기 중에서 소결된 시편이 적었으며, 질소와 아르곤 분위기에서 소결된 시편이 매우 높은 것으로 나타났다. 그림 7의 특성곡선을 최소자승법을 이용해서 일차함수로 적합화 (fitting) 시키면 그림에서와 같은 직선으로 표현되고, 식 2를 이용해 각각의 분위기에서 소결된 시편의 비열화계수를 얻을 수 있다. 이렇게 해서 얻어진 시편의 비열화계수가 표 2에 정리되었다.

표 2에서 보는 바와 같이 산소 분위기에서 소결된 시편의 경우 비선형계수는 다른 시편과 비슷한

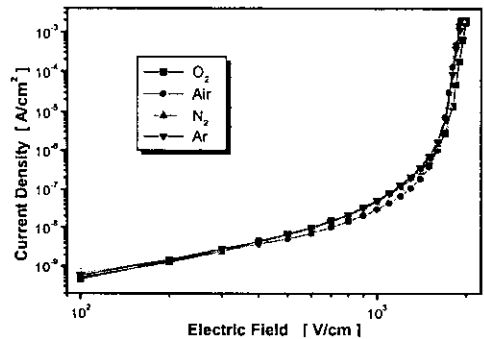


그림 6. 열화시험 전의 분위기 소결공정에 따른 전압-전류 특성

Fig. 6. E-J characteristics with the ambient sintering-process before degradation test

값을 갖으면서 비열화계수는 현저하게 작은 값을 가졌다. 이것은 비선형성을 유지하면서 열화특성이 향상됨을 의미한다.

3.5. AC 임피던스 스펙트럼 분석

그림 8과 그림 9는 각각 DC 열화시험 전·후의 AC 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. DC 열화시험 전에는 실수부 임피던스와 허수부 임피던스가 매우 커서 본 시험에서 사용된 측정 장비로 완전한 반원 형태의 그래프를 얻을 수 없었다. 그러나 DC 열화시험 후에는 열화에 따른 임피던스의 감소로 거의 반원 형태의 그래프를 얻을 수 있었다. DC 열화시험 이후에 산소 분위기에서 소결된 시편의 임피던스는 다른 시편들에 비해 임피던스 감소가 가장 작았으며, 아르곤과 질소 분위기에서 소결된 시편의 경우에는 많은 임피던스 감소가 있음을 알 수 있다. 각각의 임피던스 감소는 그림 7과 표 2에서 나타난 비열화계수와 잘 일치하고 있다.

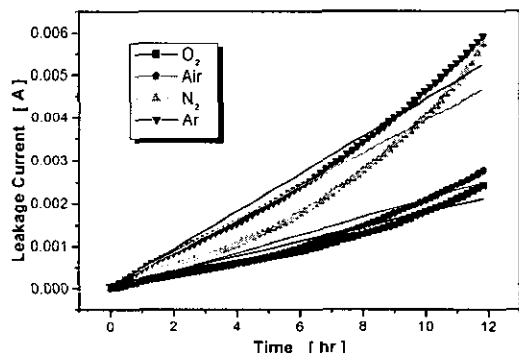


그림 7. DC 열화시험 시간에 따른 누설전류의 변화

Fig. 7. The change of leakage current as a function of DC degradation test time

표 2. 분위기 소결공정에 따른 비선형계수 (α) 와 비열화계수 (K_T)

Table 2. Nonlinear coefficient and degradation rate coefficient with ambient sintering-process

Gases	Nonlinear coefficient [α]	Degradation rate coefficient [K_T]
O ₂	50.12	1.88×10^{-4}
Air	48.73	2.24×10^{-4}
N ₂	52.02	4.45×10^{-4}
Ar	51.51	4.80×10^{-4}

3.6. 주파수에 따른 실수부 임피던스 특성분석

벌크형 ZnO 바리스터의 등가회로는 저항과 정전용량의 직·병렬회로로서 그림 10과 같이 표시된다. 여기에서 R_G , R_B , C_B 는 각각 결정립 저항, 입계 저항, 입계 정전용량이다.¹⁵⁾ 등가회로에서 고주파 영역에서는 결정립 저항으로 수렴하고 저주파 영역에서는 결정립 저항과 입계 저항의 합으로 수렴한다. 그러나, 입계 저항은 결정립 저항에 비해 매우 크기 때문에 저주파영역에서는 입계 저항에 수렴한다고 할 수 있다.

그림 11은 열화시험 전·후의 주파수에 따른 실수부 임피던스를 나타낸 것이다. 100 kHz 이상의 고주파 영역에서는 DC 열화시험에 관계없이 거의 비

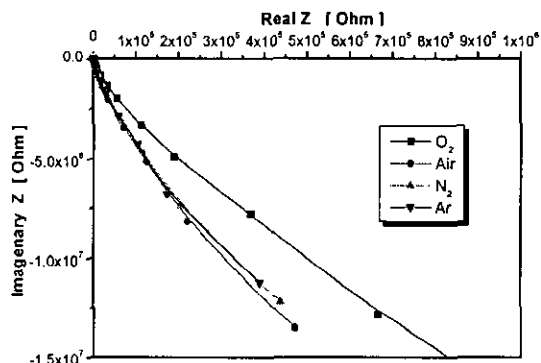


그림 8. 열화시험 전의 분위기 소결공정에 따른 AC 임피던스 스펙트럼

Fig. 8. The AC impedance spectrum with the ambient sintering-process before DC degradation test

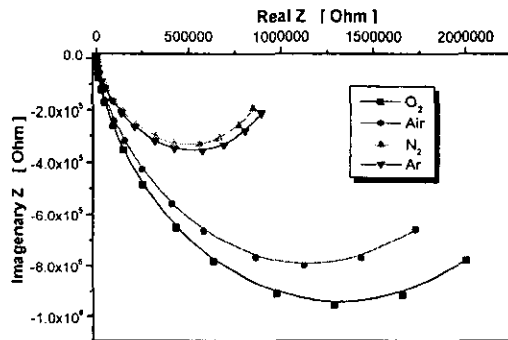


그림 9. 열화시험 후의 분위기 소결공정에 따른 AC 임피던스 스펙트럼

Fig. 9. The AC impedance spectrum with the ambient sintering-process after DC degradation test

슷한 값을 보이고 있으나, 100 kHz 이하의 저주파 영역에서는 열화 시험에 따라 임피던스의 현저한 차이를 보이고 있다. 이 결과를 그림 8과 9의 AC 임피던스 스펙트럼 분석과 함께 고려해보면, ZnO 바리스터의 열화현상은 입계 저항의 감소에 따르고, 결정립 저항은 열화현상에 크게 관여하지 않음을 알 수 있다.

또한, 이 결과를 바탕으로 그림 10의 등가회로에서 보다 정확한 결정립 저항 R_G 를 구할 수 있다. 즉, 100 kHz 이상의 고주파에서 얻은 데이터들을 산술 평균하였으며, 이 값은 등가회로에서의 결정립 저항이 된다. 각각의 시료들에 대한 결정립 저항을 표 3에 요약하였다.

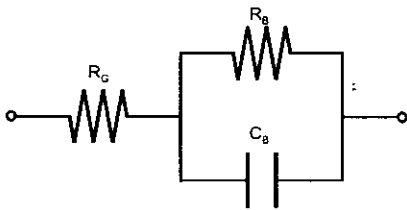


그림 10. ZnO 바리스터의 등가회로
Fig. 10. The equivalent circuit of ZnO varistors

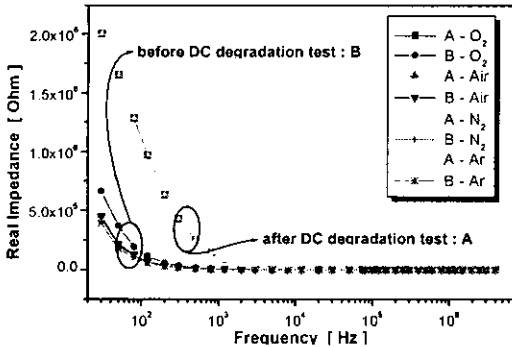


그림 11. 열화시험 전·후의 분위기 소결공정에 따른 R-F 특성
Fig. 11. R-F characteristics with the ambient sintering-process before and after DC degradation test

표 3. 시편의 결정립 저항 [Ω]
Table 3. Grain resistance of the specimens [Ω]

Gases	O ₂	Air	N ₂	Ar
R _G	29.43	33.34	34.95	64.06

3.7. 열화기구 분석

산소 분위기에서 소결된 시편이 다른 분위기에서 소결된 시편들에 비해 가장 우수한 열화특성을 나타내었으며, ZnO 바리스터의 열화현상은 입계 저항의 감소에 의한 누설전류 증가로 밝혀졌다. 밀도, 상, 미세구조 등의 분석에서 모든 시편에 대해 비슷한 특성을 보였지만, 열화특성 분석에서는 산소 분위기에서 소결된 시편이 우수한 특성을 나타냈다. 이러한 결과는 그림 4의 분위기 소결공정에 따른 결정립에서 원소들의 정량분석 결과로 설명된다. 산소 분위기에서 소결된 시편의 정량분석 결과를 보면, Zn 원소는 가장 적고 O 원소가 가장 높다. Zn과 O 원소는 대부분 ZnO 결정을 이루며 미량은 이온 상태로 존재하여 전기적 특성과 열화 특성에 영향을 미친다.³⁾ 그림 2의 상 분석에서 각각 시편에 대한 특별한 경향성이나 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아, 결정성에 영향을 미치지 않는 정도의 미량의 침입형 Zn 이온과 공격자 O 이온이 결정립 내에 존재하는 것으로 사료된다. 결국 산소 분위기에서 소결된 시편은 외부의 산소에 의해 침입형 Zn 이온이 산화되어 이들 이온의 발생이 더 적어질 것이라는 결론이 나온다. 이로 인해 산소 분위기에서 소결된 시편의 경우 다른 시편에 비해 ZnO 바리스터의 열화현상에 기인하는 침입형 Zn 이온이 적어 우수한 열화특성을 나타낸 것으로 사료된다. 즉, ZnO 바리스터의 열화현상은 입계부근의 쇼트키 장벽에서 침입형 Zn 이온이 이동하고 이 이온들은 입계에서 음 이온과 중성화 (neutralization)됨으로써 장벽이 낮아지는 것으로 설명된다. 침입형 Zn 이온이 적어지면 쇼트키 장벽이 낮아져 비선형 특성이 나빠지는 단점이 있지만, 그림 6에 나타난 것처럼 열화시험 이전의 전압-전류 특성이 모든 시편에 대해 비슷한 특성을 보이는 것으로 보아 산소 분위기에서 소결된 시편은 침입형 Zn 이온이 적어지는 대신 열화현상에 민감하지 않은 다른 양이온이 생성되는 것으로 사료된다. 이러한 제안은 산소 분위기에서 소결된 시편이 비선형 특성의 저하 없이 우수한 열화특성을 보이는 실험 결과와 일치한다.

4. 결 론

본 연구에 사용된 ZnO 바리스터 시편들은 산소, 공기, 질소, 아르곤 분위기에서 소결되었으며, 이들 시편에 대한 열화특성을 분석하기 위해 부피밀도, 미세구조, XRD 분석, EPMA 분석 그리고 누설전류 특성, 임피던스 특성, 주파수 특성 등 전기적 특성

분석도 이루어졌다. 이러한 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 시편에 대해 밀도 변화는 없었고, 미세구조에서 결정립의 크기도 약 15 μm 정도로 비슷하였으며, 상 변화도 특별한 경향성을 보이지 않았다.
2. 산소 분위기에서 소결된 시편이 가장 우수한 비선형성을 유지하면서도 우수한 열화특성을 보였다.
3. 산소 분위기에서 소결된 시편의 우수한 열화특성은 침입형 Zn 이온의 감소에 따른 것이며, 이것은 EPMA의 분석결과 확인되었다.
4. ZnO 바리스터의 열화현상에 대한 주된 원인은 입계 저항 변화에 따른 것이며, 결정립 저항은 열화에 관여하지 않는다.
5. 등가회로의 결정립 저항 R_G 는 100 kHz 이상의 고주파수에서 실수부의 임피던스를 측정하여 구할 수 있다.
6. 이러한 분석 결과는 Gupta의 원자결함모델과 잘 일치함을 확인하였으며, 분위기 소결공정을 이용한 본 연구가 원자결함모델의 타당한 근거로 제시할 수 있음을 보여준다.

감사의 글

본 연구는 2000학년도 원광대학교의 교비지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

- [1] D.R. Clarke, "Varistor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, pp. 485-502, 1999.
- [2] Y.M. Chiang, et al., "Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a ZnO varistor", J. Appl. Phys., Vol. 53, No. 3, pp. 1765-1768, 1982.
- [3] G.D. Mahan, et al., "Theory of conduction in ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 4, pp. 2799-2812, 1979.
- [4] K. Eda, "Destruction mechanism of ZnO varistors due to high currents", J. Appl. Phys., Vol. 56, No. 10, pp. 2948-2955, 1984.
- [5] 김찬영, 송일근, 김주용, "파괴기 소자(ZnO)의 열화원인 분석", 대한전기전자재료학회, Vol. 11, pp. 637-641, 1998.
- [6] K. Sato, et al., "A mechanism of degradation in leakage current through ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 53, No. 12, pp. 8819-8826, 1982.
- [7] J.M. Wu. "Electrical properties and degradation improvement of ZnO varistors doped with PbO-B₂O₃ based glasses", J. Matt. Sci. Lett., Vol. 24, pp. 1881-1888, 1989.
- [8] T.K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, pp. 1817-1840, 1990.
- [9] S.N. Bai, et al., "Degradation phenomena due to impulse-current in zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, No. 10, pp. 2685-2689, 1995
- [10] W.I. Lee, et al., "Defects and degradation in ZnO varistor", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 4, pp. 526-528, 1996.
- [11] H.Q. Shao, et al., "Effect of annealing on phase structure and degradation of a zinc oxide varistor with Si-additive", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 17, pp. 55-59, 1997.
- [12] C.S. Chen, et al., "Improvement on the degradation of microwave sintered ZnO varistors by postannealing", J. Mater. Res., Vol. 13, No. 6, pp. 1560-1567, 1998.
- [13] 남춘우, 박춘현, "ZnO 바리스터의 연속적인 DC 스트레스에 따른 노화거동", 한국전기전자재료학회, Vol. 12, No. 5, pp. 407-415, 1999.
- [14] J.C. Wurst, et al, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Am. Ceram. Soc., pp.109, Feb., 1972.
- [15] S.A. Pianaro, et al., "Effect of Cr₂O₃ on the electrical properties of multicomponent ZnO varistors at the pre-breakdown region", J. Matt. Sci. Lett., Vol. 30, pp. 133-141, 1993.